

Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits

Publication number: DE10229086
Publication date: 2003-04-17
Inventor: HELKE GUENTER (DE)
Applicant: CERAMTEC AG (DE)
Classification:
- **International:** H01L41/187; H01L41/18; (IPC1-7): C04B35/491;
C01G25/00; H01L41/187
- **European:** C04B35/493; H01L41/187
Application number: DE20021029086 20020628
Priority number(s): DE20021029086 20020628; DE20011048378 20010929

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10229086

The invention relates to piezoelectric ceramic materials based on the system Pb(Zr,Ti)O₃, i.e. solid solutions of lead zirconate PbTiO₃, characterized by having very good dielectric and electromechanical properties that can be adapted for different uses by modifying the composition. The piezoelectric ceramic materials based on the system Pb(Zr,Ti)O₃ are modified in order to obtain a high level of piezoelectric activity. The invention provides piezoelectric ceramic materials based on lead zirconate titanate (PZT) having the crystal structure of perovskite with formula A²⁺B⁴⁺O₃₂, which are characterized by a substitution of heterovalent acceptor and donator ions at Zr/Ti sites.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

(12) **Offenlegungsschrift**
(10) **DE 102 29 086 A 1**

(51) Int. Cl.⁷:
C 04 B 35/491
C 01 G 25/00
H 01 L 41/187

DE 102 29 086 A 1

(21) Aktenzeichen: 102 29 086.5
(22) Anmeldetag: 28. 6. 2002
(43) Offenlegungstag: 17. 4. 2003

(66) Innere Priorität:
101 48 378. 3 29. 09. 2001

(72) Erfinder:
Helke, Günter, Dr., 91207 Lauf, DE

(71) Anmelder:
CeramTec AG Innovative Ceramic Engineering,
73207 Plochingen, DE

(74) Vertreter:
Dr. Franz Uppena und Kollegen, 53840 Troisdorf

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits

(57) Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$, d. h. feste Lösungen von Bleizirkonat $PbTiO_3$, zeichnen sich durch sehr gute dielektrische und elektro-mechanische Eigenschaften aus, die durch Modifikation der Zusammensetzung für unterschiedliche Anwendun-gen angepasst werden können. Die piezoelektrischen keramischen Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$ sind so zu modifizieren, dass ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt wird. Erfundungsgemäß werden piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits mit der Formel $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ vorgeschlagen, die durch eine Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen gekennzeichnet sind.

DE 102 29 086 A 1

DE 102 29 086 A 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonattitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskits mit der Formel $A^2 + B^4 + O_3^2$.

5 [0002] Piezokeramische Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$, d. h. feste Lösungen von Bleizirkonat $PbTiO_3$, zeichnen sich durch sehr gute dielektrische und elektromechanische Eigenschaften aus, die durch Modifikation der Zusammensetzung für unterschiedliche Anwendungen angepasst werden können.

10 [0003] Zur Erfüllung strenger Anforderungen bei speziellen Anwendungen wurden unterschiedliche Techniken zur Modifikation der Zusammensetzung entwickelt. Die Modifikation der Zusammensetzung ergibt sich durch teilweise Substitution von Ionen gleicher Wertigkeit an Pb-Plätzen und Zr/Ti-Plätzen und durch Dotierung mit Ionen abweichen- der Wertigkeit ebenso wie durch Substitution von Ionen-Komplexen.

15 [0004] Durch die Dotierung mit Ionen abweichender Wertigkeit werden in Abhängigkeit von Ionenradius und Wertigkeit unterschiedliche Effekte erzielt. Durch "Donator-Ionen" wie La^{3+} und Nd^{3+} auf Pb^{2+} -Plätzen oder Nb^{5+} auf $(Zr/Ti)^{4+}$ -Plätzen ergeben sich sogenannte "weiche" Piezokeramiken, die sich insbesondere durch eine große Dielektri- zitätskonstante und eine hohe piezoelektrische Aktivität auszeichnen. Durch "Akzeptor-Ionen" wie K^+ und Na^+ auf Pb^{2+} -Plätzen oder Fe^{3+} auf $(Zr/Ti)^{4+}$ -Plätzen ergeben sich sogenannte "harte" Piezokeramiken, die sich insbesondere durch ge- ringe dielektrische und mechanische Verluste, also eine hohe Güte, und hohe Koerzitivfeldstärke auszeichnen.

20 [0005] Die durch die jeweilige Ionenart erzeugten Ladungsdefizite werden durch Bildung von, einfach geladenen, Blei- beziehungsweise Sauerstoff-Fehlstellen kompensiert.

25 [0006] Eine gekoppelte Substitution heterovalenter Ionen kann für die Steuerung der Effekte von Donator- und Akzeptor-Ionen in Anspruch genommen werden. Dadurch wird es beispielsweise möglich, die durch Akzeptor-Dotierung her- vorgerufenen Ladungs-Defizite mittels durch Donator-Dotierung entstehenden Ladungsüberschuss vollständig oder mindestens teilweise zu kompensieren und dementsprechend die Entstehung von Sauerstoff-Fehlstellen zu verhindern. Durch die gekoppelte Substitution von Donator- und Akzeptor-Ionen ist es möglich, die Stabilität von Piezokeramiken auf der Basis von Bleizirkonattitanat bei Aufrechterhaltung der piezoelektrischen Aktivität und der hohen Dielektrizi- tätskonstante deutlich zu erhöhen, wie aus der DE 198 40 488 A1 bekannt ist.

30 [0007] Vielfältige Möglichkeiten der Modifikation von festen Lösungen des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$ ergeben sich mit der teilweisen Substitution von komplexen Verbindungen als valenzkompensierte Zusammensetzungen in Vielkomponen- ten-Systemen mit der allgemeinen Schreibweise $PbTiO_3 \cdot PbZrO_3 \cdot \Sigma_n A'_{\alpha} A''_{\beta} B'_{\gamma} B''_{\delta} O_3$. Bei Zugabe nur einer dieser kom- plexen Verbindungen zu dem binären System der festen Lösungen $PbZrO_3 \cdot PbTiO_3 [Pb(Zr,Ti)O_3]$ können "ternäre" feste Lösungen mit einer großen Variationsbreite der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften gebildet werden. Zu solchen komplexen Verbindungen gehören auch solche mit der chemischen Formel $A^{2+} (B^{3+}_{1/2}, B^{5+}_{1/2})O_3$ mit $A^{2+} = Pb^{2+}$, Sr^{2+} oder Ba^{2+} . Mit dem Ionenpaar B^{3+}/B^{5+} ist auch eine gekoppelte Substitution von 3-wertigen Akzeptor-Ionen und 5-wertigen Donator-Ionen, beispielsweise von Fe^{3+}/Nb^{5+} in einem Komplex $Pb(Fe^{3+}_{1/2}, Nb^{5+}_{1/2})O_3$, an $(Zr/Ti)^{4+}$ -

35 Plätzen im System $Pb(Zr,Ti)O_3$ gegeben. In diesem Fall bewirkt die gekoppelte Substitution eine Ladungsneutralität, so dass Ladungsdefizite, die durch Bildung geladener Fehlstellen ausgeglichen werden müssen, nicht auftreten können. Trotzdem erfolgt mit der gekoppelten Substitution des Ionenpaares Fe^{3+}/Nb^{5+} eine Änderung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der in dieser Weise modifizierten PZT-Keramiken.

40 [0008] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die piezoelektrischen keramischen Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$ so zu modifizieren, dass ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt wird.

45 [0009] Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit Hilfe der kennzeichnenden Merkmale des ersten Anspruchs. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung werden in den Unteransprüchen beansprucht.

50 [0010] Erfindungsgemäß sind Bleizirkonattitanat-Werkstoffe auf der Basis des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$ durch Substitu- tion von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen modifiziert. Durch gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen, d. h. an B^{4+} -Plätzen im Perowskit mit der allgemeinen Formulierung $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, zur Bildung von nur partiell valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems PZT wird ein hoher Level der piezoelektrischen Aktivität eingestellt. Werkstoffe eines solchen Systems zeichnen sich durch eine hohe Curietemperatur und insbesondere auch durch eine gesteuerte Sinteraktivität aus, so dass unterschiedliche Formgebungs- und Sinterverfahren für piezokeramische Bauteile aus Werkstoffen dieses Systems zum Einsatz kommen können.

55 [0011] Im modifizierten System PZT kommt beispielsweise eine gekoppelte Substitution von Al^{3+} -Akzeptor-Ionen und Nb^{5+} -Donator-Ionen in Zusammensetzungen mit der allgemeinen Formulierung $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02}]O_3$ in Betracht.

60 [0012] Für den direkten Vergleich wurde die Zusammensetzung $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 - 0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$, eine va- lenzkompensierte gekoppelte Substitution von Akzeptor- und Donator-Ionen, herangezogen.

65 [0013] Die Eigenschaften der Zusammensetzung $0,98Pb(Zr_{0,52}Ti_{0,48})O_3 - 0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ als Modellsubstanz mit dem hypothetischen Akzeptor-Donator-Komplex $(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ zeigen, dass es nicht möglich ist, durch Valenzkom- pensation bei Substitution des Ionen-Paars Al^{3+}/Nb^{5+} im Ionenkomplex $Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$ Werkstoffe mit einer hohen piezoelektrischen Aktivität und gesteuerter Sinteraktivität herzustellen. Die dielektrischen und elektromechanischen Kenngrößen von Zusammensetzungen mit valenzkompensierter gekoppelter Substitution sind wesentlich geringer als die der Zusammensetzung mit partieller Valenzkompensation.

70 [0014] Die Sintertemperaturen der Piezokeramiken des Systems $[Pb Sr_{0,02}][Al_{0,005}(Zr_x Ti_{1-x})_{0,995} Nb_{0,02}]O_3$ liegen bei 1100 bis 1200°C und damit etwa 50 bis 70°C unterhalb der Sintertemperaturen von Piezokeramiken des Systems $0,98Pb(Zr_{0,52} Ti_{0,48})O_3 - 0,02Sr(Al_{0,5}Nb_{0,5})O_3$.

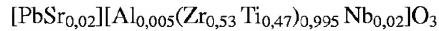
75 [0015] Weitere Beispiele für eine gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen, d. h. B^{4+} -Plätzen, sind Zusammensetzungen des Systems mit der allgemeinen Formulierung $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}][Fe_{0,005}(Zr_x Ti_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02}]O_3$.

80 [0016] Es folgen drei Beispiele für die erfundungsgemäßen Zusammensetzungen sowie ein Beispiel für eine Ver-

DE 102 29 086 A 1

gleichszusammensetzung:

1. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung



5

Formgebung: Trockenpressen

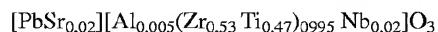
Sintertemperatur: 1200°C

Werkstoffdaten:

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1980,00	10
dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	155,00	
planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,66	
longitudinaler elektromechanischer Kopplungsfaktor k_{33}	0,74	
Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} C/N$	495,00	
mechanischer Gütefaktor Q	70,00	15
Curietemperatur, °C	345,00	

2. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

20



Formgebung: Foliengießen

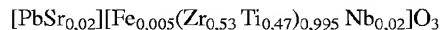
Sintertemperatur: 1180°C

Werkstoffdaten:

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	1860,00	25
dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	160,00	
planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,64	
Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} C/N$	450,00	
mechanischer Gütefaktor Q	65,00	30
Curietemperatur, °C	343,00	

3. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

35



Formgebung: Trockenpressen

Sintertemperatur: 1200°C

Werkstoffdaten:

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	2010,00	40
dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	170,00	
planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,66	
longitudinaler elektromechanischer Kopplungsfaktor k_{33}	0,73	
Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} C/N$	495,00	45
mechanischer Gütefaktor Q	70,00	
Curietemperatur, °C	349,00	

4. Piezoelektrischer keramischer Werkstoff der Zusammensetzung

50



Formgebung: Foliengießen

Sintertemperatur: 1250°C

Werkstoffdaten:

Dielektrizitätskonstante ϵ_{33}^T/ϵ	975,00	55
dielektrischer Verlustfaktor $\tan \delta, 10^{-4}$	45,00	
planarer elektromechanischer Kopplungsfaktor k_p	0,36	
Piezomodul $d_{33}, 10^{-12} C/N$	305,00	
mechanischer Gütefaktor Q	125,00	60
Curietemperatur, °C	355,00	

[0017] Die erfindungsgemäßen piezoelektrischen keramischen Werkstoffe, die nach der Mischoxid-Technik hergestellt sind, eignen sich insbesondere zur Herstellung von Folien, die im metallisierten und polarisierten Zustand in Sensoren eingesetzt werden. Aus den Folien lassen sich mehrlagige Aktoren, insbesondere mit monolithischen Strukturen, herstellen. Die Sintertemperatur liegt vorteilhaft im Bereich von 1100 bis 1200°C.

DE 102 29 086 A 1

Patentansprüche

1. Piezoelektrische keramische Werkstoffe auf der Basis von Bleizirkonatitanat (PZT) mit der Kristallstruktur des Perowskites mit der Formel $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$, gekennzeichnet durch eine Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen.
5
2. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Substitution von partiell valenzkompensierenden Akzeptor- und Donator-Ionen-Paaren B^{3+}_y/B^{5+}_z zur Bildung von nur partiell valenzkompensierten Zusammensetzungen des Systems $Pb(Zr,Ti)O_3$, wobei $y < z$ und $y \leq 0,05$ ist.
10
3. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Zusammensetzungen eines Systems der festen Lösungen mit der allgemeinen Formulierung $Pb_{1-w}Sr_x[B^{3+}_y(Zr_xTi_{1-x})_{1-y-z}Nb_z]O_3$ eine gekoppelte Substitution von heterovalenten Akzeptor- und Donator-Ionen an Zr/Ti-Plätzen vorliegt, wobei $w = 0,00$ bis $0,05$, $x = 0,50$ bis $0,55$ ist und der B^{4+} -Platz mit Al^{3+} - oder Fe^{3+} -Ionen besetzt ist.
15
4. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Zusammensetzung nach der Formel $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}]Al_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02}O_3$ mit $x = 0,50$ bis $0,55$ aufweist.
15
5. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoff des Systems einer Zusammensetzung von $PbSr_{0,02}[Al_{0,005}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$ entspricht.
20
6. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das System eine Zusammensetzung nach der Formel $[Pb_{0,995}Sr_{0,02}]Fe_{0,005}(Zr_xTi_{1-x})_{0,975}Nb_{0,02}O_3$ mit $x = 0,50$ bis $0,55$ aufweist.
20
7. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Werkstoff des Systems einer Zusammensetzung von $PbSr_{0,02}[Fe_{0,005}(Zr_{0,53}Ti_{0,47})_{0,995}Nb_{0,02}]O_3$ entspricht.
25
8. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe nach der Mischoxid-Technik hergestellt sind.
25
9. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe bei Temperaturen im Bereich von $1100^{\circ}C$ bis $1200^{\circ}C$ gesintert sind.
30
10. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Werkstoffe zur Herstellung piezokeramischer Folien verwendbar sind.
30
11. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Folien im metallisierten und polarisierten Zustand in Sensoren eingesetzt sind.
30
12. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Folien in mehrlagigen Strukturen in Aktoren eingesetzt sind.
35
13. Piezoelektrische keramische Werkstoffe nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Strukturen monolithisch sind.

35

40

45

50

55

60

65